Münster.1933.№7

Phil. Diss.

Chemie

Neue Studien über organische Katalysatoren.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster in Westfalen

vorgelegt von

Rudolf Hutschenreuter

aus Recklinghausen.

Gedruckt in der Rocholschen Buchdruckerei W. Jahn, Soest
1932.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 7. 30.
Dekan: Prof. Dr. Wätjen
Referent: Privatdozent Dr. Langenbeck
Correferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546201_0063

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Der Einfluß der Substitution beim Isatin als Dehydrierungskatalysator. 7

1. Ausgangsmaterial 9
2. 5-Chlor-Isatin-l-Essigsäure 9
3. Isatin-l-Acetyl-Alanin 10
4. 5-Chlor-Isatin-l-Acetyl-Alanin 10
5. Aktivitätsmessungen 11

Zusammenfassung 12

II. Die Decarboxylierung der Phenylglyoxylsäure mit organischen Katalysatoren. 13

1. Ausgangsmaterialien 17
2. a) Apparatur zur CO_2-Bestimmung 18
   b) Ausführung der Bestimmung 19
   c) Apparatur für die Benzaldehyd-Bestimmung . . 19
   d) Ausführung der Bestimmung 20

Tabellen . . . . . 21—23

Zusammenfassung 24

III. Der Abbau des Histidins zum γ-Oxy-Ornithin. . . 25

1. Ausgangsmaterial 30
2. Hydrierung 30
3. Fraktionierung 31
4. Chemisches Verhalten des Laktons Schmp. 222 . . 31
5. Hydrierung des Hippursäureäthylesters 32

Zusammenfassung 33

I.

Der Einfluß der Substitution beim Isatin als Dehydrierungskatalysator.

Bei Versuchen, aus Dicyan und Acetaldehyd in wässeriger Lösung Aepfelsäure zu gewinnen[1]), machte Liebig 1859 die Beobachtung, daß eine sehr geringe Menge Acetaldehyd imstande war, sehr beträchtliche Mengen Dicyan in reines Oxamid zu verwandeln[2]). Er erkannte auch sogleich die Rolle, die der Acetaldehyd bei diesem Vorgang spielte: „Der Aldehyd schien ganz ähnlich wie ein Ferment dabei eingewirkt zu haben"[3]). Mit dem Versuch, diese Erscheinung für seine Theorie der Gärung auszuwerten, traf Liebig zwar nicht das Richtige, die Entdeckung des ersten organischen Katalysators jedoch, wie wir heute sagen würden, ist ihm zuzuschreiben. Während man in der Folgezeit oft auf die Analogien zwischen der Wirkung anorganischer Katalysatoren und der der Fermente hinwies, sind die organischen Stoffe wenig auf ihre enzymähnliche Wirkung untersucht worden. Erst Bredig und seine Mitarbeiter haben es sich zur Aufgabe gemacht[4]), organische Verbindungen auf ihre katalytische Wirkung zu prüfen und das Gebiet systematisch zu bearbeiten (1908). In den letzten Jahren hat man sich bemüht, die Chemie der organischen Katalysatoren auf breiterer Grundlage zu entwickeln[5]). Ein Teilproblem ist z. B. die katalytische Dehydrierung der Aminosäuren, die kürzlich von Langenbeck näher untersucht worden ist[6]).

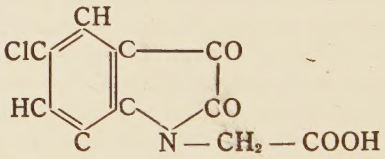
Langenbeck fand, daß Isatin bei Gegenwart von Sauerstoff — oder bei Ausschluß von Sauerstoff mit Methylenblau als Wasserstoffacceptor — eine beliebige Menge Aminosäure dehydrieren

---

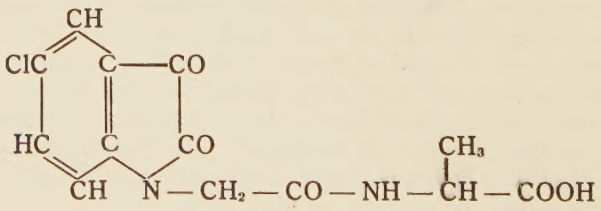
[1]) Liebigs Briefe an Wöhler vom 29. November, 4. und 25. Dezember 1859, Ann. 113,14 (Anm.), 246 (1860).
[2]) Liebig, Ann. 153,9 (1870).
[3]) Liebig, Ann. 113,15 (Anm.) (1860).
[4]) Bredig u. Fajans, Ber. 41,752 (1908).
[5]) Zur Geschichte der org. Katalysatoren vgl. Langenbeck, Habilitationsschrift, Münster 1928.
[6]) Langenbeck, Ber. 61,942 (1928).

kann[1]). Er beobachtete auch den Einfluß der Substitution auf die Aktivität des Isatins als Dehydrierungskatalysator und bemerkte, daß Ersatz des Imid-Wasserstoffs durch die $-CH_2-COOH$-Gruppe nur einen geringen und zwar schwächenden Einfluß ausübt, während durch Einführung von Halogen oder der Sulfogruppe in den Benzolkern des Isatins dessen katalytische Wirkung um das 2—3-fache gesteigert wird[2]).

Anschließend an die Arbeiten Langenbecks untersuchte ich den Einfluß gleichzeitiger Substitution des Isatins im Benzolkern und am Stickstoff. Es zeigte sich, daß die 5-Chlor-Isatin-1-Essigsäure, die neu dargestellt wurde, ein etwas schwächerer



Katalysator ist als das 5-Chlorisatin, doch hat auch hier die Einführung des Chlors die Aktivität gegenüber der Isatin-1-Essigsäure um das 2—3fache gesteigert. Um zu erfahren, in welchem Maße sich eine weitere Verlängerung der Kette am Stickstoff auswirkt, wurde das 5-Chlor-Isatin-1-Acetyl-Alanin neu hergestellt. Die



Messung der Aktivität der Cl-Isatin-Essigsäure und des Cl-Isatin-Acetyl-Alanin ergab, daß das letztere der schwächere Katalysator ist. Versuche, ein optisch-aktives Isatinderivat durch Kupplung von Cl-Isatin-Acetylchlorid und l-Alanin zu erhalten, ergaben harzige Produkte.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Katalysatortypen diente die bequeme Messung der Entfärbungsgeschwindigkeit von Methylenblau. Es wurde die Zeit bis

[1]) Langenbeck, Ber. 60,930 (1927).
[2]) vgl. Anm. 1.

zum Verschwinden der blauen Farbe gemessen. Die Entfärbungsgeschwindigkeit geht mit der Konzentration des Katalysators parallel, ist ihr aber nicht streng proportional. Die folgende Tabelle enthält die experimentellen Ergebnisse.

Tabelle.

Isatin-Derivat	mg	ccm Eisessig	gr Alanin	ccm MB-Lsg	Tp.	Entfärbezeit
Isatin	73	10	0,5	5	70°	15′
I.-Essigsäure	100	10	0,5	5	70°	24′
Cl-Isatin	90	10	0,5	5	70°	5′
Cl-I.-E.-Säure	120	10	0,5	5	70°	8′
Cl-I.-A.-Alanin	150	10	0,5	5	70°	10′
Cl-I.-E.-Säure	40	10	0,5	5	70°	23,3′
Cl-I.-A.-Alanin	50	10	0,5	5	70°	30′

Versuchsteil.

1. Ausgangsmaterial.

Isatin-l-Essigsäure wurde nach Langenbeck[1]) hergestellt. Schmp. 206—207°.

2. 5-Chlor-Isatin-l-Essigsäure.

In eine wässerige Suspension von 10 gr Isatin-l-Essigsäure wurde bei Siedetemperatur Chlorgas eingeleitet. Die Chlorierung vollzieht sich im hellen Sonnenlicht in ½—¾ Stunden glatt, während bei zerstreutem Licht längere Zeit eingeleitet werden muß. Ausbeute fast quantitativ. Nach Umkristallisieren aus Wasser zeigte sie den Schmelzpunkt 183°. Gelbrote Nadeln.

7,455 mg Substanz gaben 0,369 ccm N (15°, 759 mm).
$C_{10}H_6O_4NCl$ Ber. N 5,84. Gef. N 5,85.

7,20 mg Substanz gaben 4,30 mg AgCl.
$C_{10}H_6O_4NCl$ Ber. Cl 14,82. Gef. Cl 14,77.

[1]) Langenbeck, Ber. 61,942 (1928).

5-Cl-Isatin-1-Acetylchlorid, aus 5-Cl-Isatin-1-Essigsäure und Thionylchlorid. Rote Kristalle. Durch Behandeln mit konz. wässerigen Ammoniak: 5-Cl-Isatin-1-Acetamid. Rote, zu Drusen zusamgengeballte Kristalle vom Schmelzpunkt 218/19°.

4,095 mg Substanz gaben 0,402 ccm N (16,5°, 760 mm).

$C_{10}H_7O_3N_2Cl$ Ber. N 11,74. Gef. N 11,57.

3. Isatin-1-Acetyl-Alanin.

0,5 gr Isatin-1-Acetylchlorid wurden mit einer gesättigten Lösung von 1,5 gr Alanin in 10%iger Sodalösung versetzt und so lange geschüttelt, bis das Chlorid sich gelöst hatte. Dann wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Das Isatin-1-Acetyl-Alanin schied sich in gelbroten Kristallen ab, die nach dem Umkristallisieren in Alkohol den Schmelzpunkt 211° zeigten.

7,36 mg Substanz gaben 0,642 ccm N (14,5°, 753 mm).

$C_{13}H_{12}O_5N_2$ Ber. N 10,14 Gef. 10,26.

4. 5-Chlor-Isatin-1-Acetyl-Alanin.

0,5 gr Chlor-Isatin-Acetylchlorid wurden mit einer gesättigten Lösung von 1,5 gr Alanin in 1 n-Sodalösung versetzt und etwa eine Stunde kräftig geschüttelt. Die Kristalle des Säurechlorids gingen dabei in Lösung. Nach schwachem Ansäuern mit konz. Salzsäure wurde die Mischung über Nacht stehen gelassen. Das Chlor-Isatin-Acetyl-Alanin schied sich in gelbroten Kristallen ab, die nach dem Umkristallisieren in wenig Alkohol bei 230° unter Braunfärbung schmolzen.

8,24 mg Substanz gaben 0,632 ccm N (16,5°, 760 mm).

2,99 mg Substanz gaben 1,37 mg AgCl

$C_{13}H_{11}O_5N_2Cl$ Ber. N 9,02 Gef. N 9,04.

Ber. Cl 11,43. Gef. Cl 11,49.

5. Aktivitätsmessungen.

a) Isatin, 5-Cl-Isatin und Isatin-l-Essigsäure sind von Langenbeck[1]) gemessen worden.

b) 5-Cl-Isatin und 5-Cl-Isatin-l-Essigsäure.

Lösung I: 0,09 gr Cl-Isatin (0,0005 Mol) + 10 ccm Eisessig.

Lösung II: 0,12 gr Cl-Isatin-l-Essigsäure (0,0005 Mol) + 10 ccm Eisessig.

I und II wurden in einem Kohlendioxyd-Strom im gleichen Wasserbad auf 70° erwärmt und innerhalb ±1° auf dieser Temperatur gehalten. Dann wurden zu I und II je 5 ccm n/100-Methylenblaulösung, in denen 0,5 gr Alanin gelöst waren, mit der Pipette einfließen gelassen. Dieser Zeitpunkt wurde als Beginn der Reaktion notiert. Als Endpunkt galt die Zeit, wo die Lösung von blau über grün in gelb umschlug. Dieser Punkt ließ sich bei 70° auf ± 1 Minute genau angeben.

I war nach 5 Minuten, II nach 8 Minuten gelb.

c) 5-Cl-Isatin-l-Essigsäure und 5-Cl-Isatin-l-Acetyl-Alanin.

Lösung I: 0,12 gr Cl-Isatin-l-Essigsäure (0,0005 Mol) + 10 ccm Eisessig.

Lösung II: 0,15 gr Cl-Isatin-l-Acetyl-Alanin (0,0005 Mol) + 10 ccm Eisessig.

Die Methode war dieselbe wie bei b.

I war nach 8 Minuten, II nach 10 Minuten gelb.

Wurden zu demselben Versuch und unter denselben Bedingungen nur $^1/_3$ der Mengen an Katalysator genommen, so stieg die Reaktionszeit fast genau auf das Dreifache.

Lösung I: 0,04 gr Cl-Isatin-l-Essigsäure + 10 ccm Eisessig.

Lösung II: 0,05 gr Cl-Isatin-l-Acetyl-Alanin + 10 ccm Eisessig.

I war nach 23,3 Minuten, II nach 30 Minuten gelb.

---

[1]) Langenbeck, Ber. 61,942 (1928).

Zusammenfassung.

1. Durch gleichzeitige Substitution des Isatins im Benzolkern und am Stickstoff werden neue Dehydrierungskatalysatoren erhalten.

2. Es wird ihre Aktivität an äquimolekularen Lösungen gemessen.

3. Es wird bestätigt, daß durch Einführung von Halogen in den Benzolkern des Isatins dessen Aktivität erhöht wird, während Substitution des Imidwasserstoffs durch eine längere Kette eine schwächende Wirkung zur Folge hat.

II.

Die Decarboxylierung der Phenylglyoxylsäure mit organischen Katalysatoren.

Die Decarboxylierung der α-Ketosäuren mit Hilfe anorganischer Katalysatoren[1]) ist bisher nur bei der Brenztraubensäure auf zwei Wegen gelungen, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° [2]) und mit fein verteilten Pt-Metallen bei 100° [3]). In beiden Fällen wurden als Reaktionsprodukte Acetaldehyd und Kohlendioxyd erhalten.

Die Decarboxylierung der Phenylglyoxylsäure ist auf diesen Wegen nicht versucht worden.

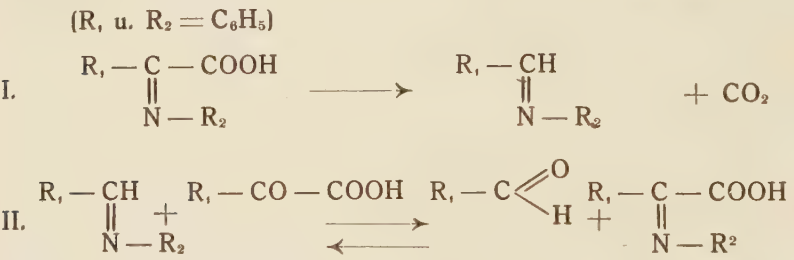
Ohne Katalysator zersetzt sich die Phenylglyoxylsäure bekanntlich erst gegen 200°, und zwar in zwei Richtungen: in Kohlendioxyd und Benzaldehyd und überwiegend in Kohlenoxyd und Benzoesäure.

Da die Decarboxylierung der α-Ketosäuren im Hinblick auf das Ferment Carboxylase ein besonderes Interesse verdient, war es wünschenswert, diese Spaltung mit o r g a n i s c h e n Katalysatoren zu versuchen. Einen Hinweis, wie man das Problem anzugreifen habe, konnte die Tatsache geben, daß gewisse reaktionsfähige Devirate der α-Ketosäuren leicht Kohlendioxyd abspalten. So fand Simon[4]) 1896, daß das Anil der Phenylglyoxylsäure bei seinem Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und Benzalanilin zerfällt I, und in demselben Jahre benutzte Bouveault[5]) diese Reaktion, um aus den α-Ketosäuren die entsprechenden Aldehyde zu gewinnen. In einer neueren Arbeit beobachtete Skita[6]), daß bei der Einwirkung von Acetal-Cyclohexylamin auf Brenztraubensäure sich unter

[1]) Über die Spaltung der Brenztraubensäure mit org. Katalysatoren vgl. Langenbeck u. Hutschenreuter, Ztschr. anorg. Ch. Schenck-Heft.
[2]) Beilstein u. Wiegand, Ber. 17,841 (1884).
[3]) Müller u. Müller, Ztschr. Elektrochem. 31,45 (1925).
[4]) Simon, Ann. Chim. Phys. [7] 9,517 (1896).
[5]) Bouveault, Comt. Rend. 122,1543 (1896). Mauthner, Ber. 42,188 (1909).
[6]) Skita, Ann. 143,192 (1927).

Freiwerden von Acetaldehyd die Cyclohexyliminopropionsäure bildet, die sehr unbeständig ist und sich besonders beim Erwärmen sehr rasch unter Kohlendioxydabspaltung zersetzt. Überhaupt spalten die α-Iminosäuren leicht Kohlendioxyd ab[1]).

Man durfte nun erwarten, daß die Reaktion von Simon und Bouveault bei Gegenwart eines Überschusses von Phenylglyoxylsäure zu einer katalytischen werden würde. Das entstandene Benzalanilin sollte sich nämlich mit Phenylglyoxylsäure zu Benzaldehyd und Phenylglyoxylsäureanil umsetzen II, ähnlich wie man nach Herzfeld aus den Osazonen mittels Benzaldehyd die Osone gewinnt[2]). In beiden Fällen setzt sich eine Iminoverbindung A mit



einer Carbonylverbindung B zu der Carbonylverbindung A und der Iminoverbindung B um. Durch die immer erneute Bildung von Phenylglyoxylsäureanil müßte also die Zersetzung bis zum Verbrauch der Phenylglyoxylsäure weitergehen. Die Spaltung des Phenylglyoxylsäureanils verläuft allerdings nicht quantitativ, es entstehen harzige und kristalline Nebenprodukte. Immerhin erhält man eine Ausbeute von 78% an Benzalanilin, sodaß man die Zersetzung mehrerer Mole Phenylglyoxylsäure erwarten durfte.

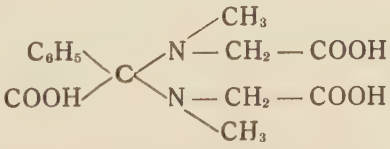
Diese Erwartung hat sich auch bestätigt. Erhitzt man Phenylglyoxylsäure mit Benzalanilin auf 137° (Temperatur des siedenden Xylols), so spaltet 1 Mol Benzalanilin etwa 3 Mol Phenylglyoxylsäure in Benzaldehyd und Kohlendioxyd. Die Reaktion kommt nach etwa 15 Minuten infolge der Nebenreaktionen zum Stehen. Betrachtet man als Katalysator denjenigen Stoff, der stets regeneriert wird, so muß man nicht das Anilin, sondern das Benzalanilin als Katalysator bezeichnen. Es ist charakteristisch für die hier beschriebene Katalyse, daß die eine Hälfte des Substratmoleküls stets an den Katalysator gebunden bleibt.

[1]) Wieland u. Bergel, Ann. 439,196 (1924).
[2]) Herzfeld, Ber. 28,442 (1895).

Ebenso wie das Anilin wirken alle primären Amine mehr oder weniger stark. Ich habe mich nun bemüht, durch Abänderung der Konstitution die Eigenschaften der Katalysatoren zu verbessern. Die Abhängigkeit der Aktivität von der Konstitution ist ja bedeutend[1]). Die Umsatzkurven[2]), die sich auf die Wirkung von 1/5000 Mol Katalysator bei 137° beziehen, lassen dies deutlich erkennen.

Aliphatische Amine, wie Aethylamin, sind weniger aktiv als das Anilin. Dagegen wird durch Einführung einer Carboxylgruppe die Wirksamkeit sehr gesteigert, allerdings nur, wenn Carboxyl- und Aminogruppe am selben C-Atom sitzen. Demnach ist die β-Aminobuttersäure nur wenig aktiver als Aethylamin. Auch die α-Aminoisobuttersäure steht gegen die anderen α-Aminosäuren zurück, dafür hält ihre Wirkung länger an. Die Aktivität der übrigen α-Aminosäuren steigt in der Reihenfolge: Glycin, Alanin, Phenylaminoessigsäure. Die CO_2-Entwicklung nimmt wie beim Anilin rasch ab, immerhin hat ein Mol Phenylaminoessigsäure nach 30 Minuten bereits 13 Mol Phenylglyoxylsäure zersetzt, d. h. die Säure ist 3—4 mal aktiver als das Amin. Piperidin und Pyridin sind als sekundäre und tertiäre Amine, wie zu erwarten, vollständig unwirksam, ebenso eine tertiäre Aminosäure, die Piperidinoessigsäure. Merkwürdigerweise zeigt aber das Sarkosin, obgleich es eine sekundäre Aminosäure ist, eine deutliche Aktivität, es erreicht fast die α-Aminoisobuttersäure. Wahrscheinlich hat man als Zwischenstoff eine Verbindung aus 2 Mol Sarkosin und 1 Mol Phenylglyoxylsäure anzunehmen III.

III.



Die Bestimmung der abgespaltenen Kohlendioxydmenge wurde durch die quantitative Benzaldehydbestimmung ergänzt, die nahe übereinstimmende Werte ergab.

Der Einfluß von Zusätzen und Lösungsmitteln auf die Aktivität ist sehr beträchtlich.

Die Zersetzung der Phenylglyoxylsäure wird durch manche organische Lösungsmittel beschleunigt, wenig durch Kohlenwasserstoffe, wie Acenaphten, etwas mehr durch Benzoesäure, am

[1]) Vgl. auch diese Dissertation Seite 7.
[2]) Vgl. Langenbeck u. Hutschenreuter, Ztschr. anorg. Ch. Schenck-Heft.

meisten aber durch Cyclohexanol. Ebenso wie Cyclohexanol beschleunigen einige hydroxylhaltige Sterine und Gallensäuren, wie Cholesterin, Ergosterin, Cholsäure, Apocholsäure und Desoxycholsäure. Die stärkste Beschleunigung bei gleicher Konzentration ergab der Stoff mit 3 Hydroxylgruppen, die Cholsäure[1]). Bei Gegenwart der Cholsäure wurden durch 1 Mol α-Aminoisobuttersäure 22,6 Mol Phenylglyoxylsäure zersetzt. Diese Beschleunigung ist wohl zu vergleichen mit den früher von Menschutkin[2]) u. a. beobachteten Fällen. Die Komplexbildung, zu der die Desoxycholsäure sowie Apocholsäure bekanntlich neigen[3]), scheint keine besondere Aktivierung zur Folge zu haben.

Die Umsatzkurven der α-Aminoisobuttersäure, besonders bei Gegenwart der Sterine und Gallensäuren, besitzen einen deutlichen Wendepunkt. Bei Anwendung von 1/20000 Mol Katalysator ist das Maximum der Steigerung sogar erst nach 45 Minuten erreicht. Dieser Kurvenverlauf hat keine kinetische Bedeutung, sondern beruht zum größten Teil auf einer Übersättigung der Schmelze an Kohlendioxyd. Leitet man nämlich den Stickstoffstrom d u r ch die Schmelze, so wird die maximale CO_2-Entwicklung schon nach 7½ Minuten erreicht[1]).

Bemerkenswert ist die Hemmung bei Gegenwart von Benzaldehyd[1]). Die Erscheinung erinnert an eine ähnliche in der Enzymchemie. Die Wirkung der Enzyme wird nämlich zuweilen durch die Reaktionsprodukte gehemmt, und man nimmt in diesen Fällen an, daß das Ferment zum Teil an das Reaktionsprodukt gebunden wird[4]). Ganz ähnlich ist die Hemmung der Decarboxylierung durch Benzaldehyd zu erklären. Das Gleichgewicht der Reaktion II wird durch Benzaldehyd nach links verschoben, die Konzentration des aktiven Zwischenstoffes IV also vermindert.

IV.
$$R_1 - C(=N - R_2) - COOH$$

Es kann sich nicht etwa um eine Gleichgewichtsverschiebung der Reaktion I handeln, da diese irreversibel ist und zudem das Kohlendioxyd aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

---

[1]) Vgl. Langenbeck u. Hutschenreuter, Ztschr. anorg. Ch. Schenck-Heft.
[2]) Menschutkin, Ph. Ch. 6,41 (1890). Weitere Lit. vgl. Houben-Weyl, 2. Aufl. II, 391.
[3]) Wieland u. Sorge, Physiol. Chem. 97,27 (1916).
[4]) Michaelis u. Menten, Biochem. Zeitschr. 49,333 (1913).

Nach Versuchen von Langenbeck[1]) an dem System Brenztraubensäure-Wasser übt die Anwesenheit von Wasser einen großen Einfluß auf die Spaltung der Brenztraubensäure durch Aminosäuren aus. Ob eine solche Mitwirkung des Wassers auch bei der Spaltung der Phenylglyoxylsäure in Frage kommt, bleibt noch zu klären.

Versuchsteil.

1. Ausgangsmaterialien.

A. Substrat.

Phenylglyoxylsäure.

Dargestellt nach Acree[2]), nach der ersten der angegebenen Methoden durch Oxydation der Mandelsäure mit Kaliumpermanganat. Von Benzoesäure befreit nach Glücksmann[3]), durch Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Schwefelkohlenstoff. Zum Schluß im Hochvakuum destilliert[4]). Gegen 130° ging die Säure ohne jede Zersetzung über und erstarrte sofort zu farblosen Kristallen.

B. Katalysatoren.

Amine.

Aethylamin, wasserfreies Präparat von de Haen. In ätherischer Lösung mit Pikrinsäure gefällt und als Pikrat gemessen.

Anilin, frisch destilliert, in ätherischer Lösung mit Phenylglyoxylsäure gefällt. Als phenylglyoxylsaures Salz eingewogen.

Piperidin (Merck) und Pyridin kamen als Pikrate zur Anwendung.

Aminosäuren.

Glycin, d,l-Alanin, d,l-Phenylaminoessigsäure, α-Aminoisobuttersäure und die anderen wurden durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt.

---

[1]) Langenbeck u. Hutschenreuter, Ztschr. anorg. Chem. Schenck-Heft.
[2]) Acree, Am. Chem. Jl, 50 391 (1913).
[3]) Glücksmann, Monatsh. 11,249 (1890).
[4]) Kohler u. Corson, Jl. Am. Chem. Soc. 45 1980 (1923).

Sarkosin (Hoffmann-la Roche), mehrmals aus Wasser-Alkohol umkristallisiert.

Piperidinoessigsäure nach Kraut[1]).

d,l-β-Aminobuttersäure nach Fischer und Groh[2]).

C. Zusätze.

Acenaphten (Gesellschaft für Teerverwertung), Smp. 85°.

Benzoesäure, aus Wasser umkristallisiert.

Cyclohexanol, gereinigt durch Schütteln mit 50%iger Natronlauge und mit Bisulfitlauge, dann fraktioniert. Kp. 160°.

Cholsäure, aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 196°.

Desoxycholsäure (Boehringer und Sohn), aus Eisessig umkristallisiert, als Essigsäurecholeinsäure.

Apocholsäure nach Boedecker[3]) als Eisessigverbindung.

Cholesterin und Ergosterin nach Windaus und Großkopf[4]), aus Alkohol umkristallisiert.

Benzaldehyd, kurz vor den Versuchen im Kohlendioxydstrom destilliert.

2. Die Decarboxylierung der Phenylglyoxylsäure mit organischen Katalysatoren.

a) Apparatur zur CO_2-Bestimmung.

Die Zersetzung der Phenylglyoxylsäure wurde im reinen Stickstoffstrom vorgenommen. Der Stickstoff (Sauerstoffwerk Hiltrup) wurde einer Bombe entnommen, in einem Gasometer aufgefangen, mit alkalischer Bisulfitlösung und glühendem Kupfer von Sauerstoff befreit und endlich durch einen Trockenturm mit Natronkalk und Chlorkalzium geleitet. Als Reaktionsgefäß diente ein Reagenzglas aus Jenaer Glas, das durch einen Gummistopfen mit einem Aufsatz zum Einleiten und Abführen der Gase verbunden war. Das Reaktionsgefäß tauchte in einen mit Xylol beschickten Siedekolben, das Xylol siedete während jedes Versuches auf ±0,1° konstant. Die Temperatur betrug je nach dem Barometerstand 137—138°. Der Gasstrom strich dann, zur Reinigung von mitgerissenen Dämpfen, durch eine Glasspirale, die durch eine Eis-Kochsalz-Mischung auf —10° gekühlt wurde. Daran schloß sich

[1]) Kraut, Ann. 157,66 (1871).
[2]) Fischer u. Groh, Ann. 383,363 (1911).
[3]) Boedecker, Ber. 53,1855 (1920).
[4]) Windaus u. Großkopf, Physiol. Chem. 124,8 (1922).

ein kleines U-Rohr mit Chlorkalzium, ein Dreiwegehahn und endlich an die freien Enden des Hahnes je 2 U-Rohre, die in der üblichen Weise mit Natronkalk und am Ende mit einer Schicht Chlorkalzium gefüllt waren. An die Röhrchen war während des Versuches ein Glasrohr angeschlossen, das in ein kleines Gefäß mit Wasser tauchte, sodaß die Strömungsgeschwindigkeit bequem beobachtet werden konnte.

b) Ausführung der Bestimmung.

In das Reaktionsgefäß wurden der Katalysator, meist 1/5000 Mol, und darauf 1 gr Phenylglyoxylsäure (+ Zusatz) eingewogen. Dann wurde der Stickstoffstrom auf 2—3 Liter pro Stunde eingestellt und das Xylol zum Sieden gebracht. In Zeitabschnitten von 7½ Minuten wurde der Dreiwegehahn umgeschaltet, und dadurch der Gasstrom in das andere U-Rohrpaar geleitet. In dieser Zeit ließen sich die ausgeschalteten Rohre wägen und wieder anschalten.

Die folgenden Zahlen geben einen Überblick über die Reproduzierbarkeit der Messungen. Als Beispiel diene:

Tabelle.

1/5000 Mol Katalysator	Gesamtmenge mg CO_2	
	7,5	15 Min.
Alanin	83,5	99,2
	85,2	99,4
Phenylamioessigsäure	85,6	97,0
	88,8	101,2
α-Aminoisobuttersäure	19,8	37,2
	21,4	48,0

c) Apparatur für die Benzaldehyd-Bestimmung.

Die Apparatur ist bis zum Reaktionsgefäß (einschl.) die gleiche wie bei der CO_2-Bestimmung. Anstatt der Kühlschlange und der Absorbtionsgefäße wurde ein Rundkolben mit absteigendem Kühler angeschlossen. Am unteren Ende des Kühlers befand sich ein

Vorstoß, der in eine Lösung von 1 ccm frisch destilliertem Phenylhydrazin und 0,5 ccm Eisessig in 98,5 ccm Wasser tauchte[1]). In dem Rundkolben befanden sich 50 ccm 5%iger Sodalösung.

d) Ausführung der Bestimmung.

Das Reaktionsgefäß wurde mit Katalysator und Phenylglyoxylsäure beschickt und 15 Minuten durch siedendes Xylol erhitzt, unter Durchleiten von reinem Stickstoff. Dann wurden durch einen Tropftrichter, immer im Stickstoffstrom, allmählich 30 ccm 2,5%ige Sodalösung in das heiße Reaktionsgefäß einfließen gelassen. Dessen Inhalt schäumte dabei in den Rundkolben über und durch längeres Erhitzen des Rundkolbens ließ sich der gesamte Benzaldehyd mit Wasserdampf rein in die Vorlage übertreiben. Es war notwendig, den Wasserdampf, unter Abstellen der Kühlung, bis in den Vorstoß gelangen zu lassen. Das ausgeschiedene Benzaldehydphenylhydrazon (Smp. 153°) wurde nach mehrstündigem Stehen in einen Glassintertigel abgesaugt, im Vakuumexikator über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Ein Blindversuch mit Phenylglyoxylsäure allein ergab in der Vorlage nur eine ganz schwache Trübung.

Mit 1/5000 Mol Alanin entstanden	0,4258 gr	Hydrazon
Mit 1/5000 Mol Ph. Am. Essigsäure entst.	0,4296 gr	„
Mit 1/5000 Mol α-Am. I. Buttersäure entst.	0,1584 gr	„

Das sind 96% des gefundenen CO_2. Vgl. Tabelle.

[1]) Hérissey, J. Pharm. Chim. [6] 23,60 (1906).

Tabelle.

1) CO_2-Bestimmung.

1/5000 Mol Katalysator	Zusatz		Gesamtmenge CO_2 nach Minuten								Tpt.	Str. Gs.
	gr	Art	7,5	15	22,5	30	37,5	45	52,5	60		
Aethylamin			2,2	10,0	17,0	23 4	26,8	28,8			136,2	2,3
Anilin			21,4	29,6	31,6	33,2					136,2	3,0
Piperidin			—	—							136,4	3,6
Pyridin			—	—							136,2	3,2
Glykokoll			51,9	69,9							137,2	4,0
dto			60,8	72,9							137,2	3,2
Alanin			83,5	99,2							137,5	2,8
dto			85,2	99,4							137,4	3,2
Phenylamino-			88,8	101,2							137,0	4,0
essigsäure			96,2	109,8	115,2	116,8					136,5	2,8
α-Aminoiso-			19,8	37,2							137,4	4,0
buttersäure			21,4	48,0	60,0	69,4	77,2	83,2	86.0	88,6	137,5	2,1
Asparagin			54,0	74,0							137,0	3,6
Tyrosin			74,6	89,4							136,5	3,6
Cystin			127,4	141,2							136,6	3,6
Sarkosin			7,2	30,0							137,1	3,6
dto			7,0	20,4	41,6	58,8	73,6	80,0	83,6	86,6	137,1	2,0
Piperidino-			1,2	1,2							137,2	3,6
essigsäure												
β-Amino-			7,2	20,2							137,5	2,1
buttersäure			6,2	20,2	32,6	41,5					137,4	3,6
Phenylamino-	0,5	Desoxychol-	93,6	129,2	144,4	151,6					136,5	3,4
essigsäure		säure										
α-Aminoiso-	0,5	dto	10,2	41,6	81,6	108,4	129,6	140,2			137,4	2,1
buttersäure												

1) CO_2-Bestimmung. Fortsetzung

1/5000 Mol Katalysator	Zusatz gr	Zusatz Art	Gesamtmenge CO_2 nach Minuten 7,5	15	22,5	30	37,5	45	52,5	60	Tpt.	Str. Gs.
Alanin	0,5	Desoxycholsäure	92,0	129,7	145,7	154,6					136,0	2,4
Phenylaminoessigsäure	0,5	Cholsäure	105,0	151,4	174,0	185,0	193,6	197,4			136,5	2,7
α-Aminoisobuttersäure	0,25	dto	9,8	37,0	88,8	130,8	148,0	152,8			137,5	2,5
dto	0,5	„	15,0	56,6	153,0	185,2	195,2	199,8			137,3	2,9
„	0,5	Apocholsre	12,4	50,2	106,2	138,4	149,0	153,6	155,6		137,5	2,5
„	0,5	Cholesterin	8,6	43,2	108,0	135,2	145,4	151,2			137,5	2,7
„	0,5	Ergosterin	13,8	51,0	115,2	147,6	155,0	158,6			137,5	2,8
„	0,5	Cholsäure	17,2	101,8	174,6	193,2	201,8	207,6			138,0	2,4
	1,0	Benzoesäure										
„	2	Benzoesäure	28,0	77,6	98,8	103,2					137,4	2,6
„	1	dto	25,2	65,8	88,4	95,6					137,3	2,8
„	0,5	„	22,6	53,4	73,8	83,0					137,2	3,2
„	2	Benzaldehyd	12,8	19,4	21,8						138,2	2,7
„	1	dto	19,6	33,0	35,2						138,4	2,4
„	1	Acenaphten	26,4	57,8	74,2	80,8	83,2				137,0	2,4
„	0,5	C. hexanol	16,3	118,8	169,2	175,7					137,0	2,5
„[1])	0,5	Cholsäure	0 2	4,2	9,8	18,8	36,2	60,2	78,6	87,6	137,8	2,5
„[2])	0,5	dto	4,6	19,6	37,0	49,5	57,0	61,6	65,1	67,0	137,0	2,5
ohne	1	Ph. gl. sre	—	—							137,3	2,0
dto	1	Ph. gl. sre	1,8	1,8							136,8	2,0
	0,5	Desoxych. se										
„	1	Ph. gl. sre	0,6	0,6							137,I	2,3
	0,5	Cholsre										

[1]) Mit 1/20000 Mol Katalysator.
[2]) Mit 1/20000 Mol Katalysator und Stickstoff d u r ch die Schmelze geleitet.

Tabelle.

2) Benzaldehyd-Bestimmung.

1/5000 Mol Katalysator	im Kolben	aus Trichter	in Vorlage	gr Hydrazon	%	bz. auf Mol CO_2	Bmk.
	ccm	ccm	ccm				
Alanin	50 5% Soda	35 2,5% Soda	75	0,4258	96	10½	
Phenylamino-essigsäure	50 5% Soda	30 2,5% Soda	100	0,4296	96	10½	
α-Aminoiso-buttersäure	50 5% Soda	30 5% Soda	75	0,1584	96	4	
ohne	50 5% Soda	30 5% Soda	20	—	—	—	[1]
Phenylamino-essigsäure +	50 5% Soda	35 5% Soda	100	—	—	—	[2]
0,5 gr Chol-säure	100 Wasser	50 Wasser	100	0,5634	—	—	[3]

[1] Schwache Trübung.

[2] Beim Übertreiben mit Sodalösung trat starke Schaumbildung auf, abgebrochen.

[3] Großer Kolben. Es blieb Harz ungelöst zurück.

Zusammenfassung.

1. Phenylglyoxylsäure läßt sich mit primären Aminen und Aminosäuren bei 137° katalytisch in Benzaldehyd und Kohlendioxyd spalten. Als Zwischenstoffe treten dabei Iminoderivate der Phenylglyoxylsäure auf.

2. Die aktivsten Katalysatoren sind die α-Aminosäuren. Stets kommt die Katalyse jedoch infolge Nebenreaktionen vorzeitig zum Stehen.

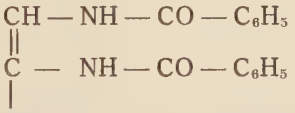
3. Durch Zusätze wird die Reaktion im allgemeinen beschleunigt, am stärksten wirken hydroxylhaltige Stoffe. Die Hemmung durch Benzaldehyd beruht auf der Verschiebung des Gleichgewichts einer Teilreaktion.

Anhang.

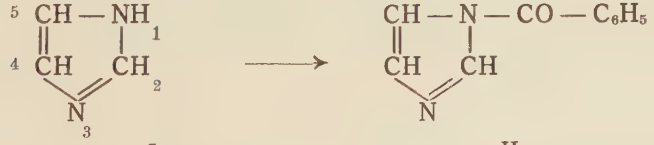
III.

Der Abbau des Histidins zum γ-Oxy-Ornithin.

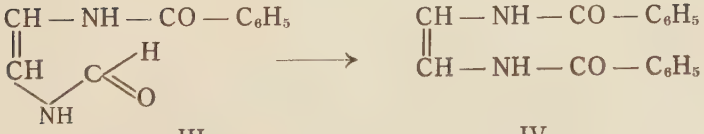
Charakteristisch für das Imidazol und viele seiner Homologen ist das Verhalten gegen Benzolchlorid und Natronlauge. Hierbei wird aus dem Imidazol I leicht das Dibenzoyldiaminoäthylen IV gebildet; aus den höheren Homologen entstehen entsprechende Verbindungen mit der Gruppe



Der Verlauf der Reaktion ist nach Bamberger und Berlé[1]) folgender: Imidazol I wird zunächst benzoyliert; das Benzoylderivat II wird dann unter Aufnahme der Elemente des Wassers gespalten und in Benzoylformyldiaminoäthylen III übergeführt und in diesem wird schließlich das Radikal der Ameisensäure durch das der Benzoesäure ersetzt.



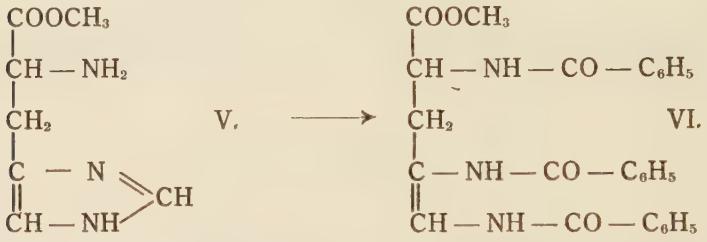
I. II.



III. IV.

[1]) Bamberger u. Berlé, Ann. 273,359 (1893).

Sehr erschwert wird die Aufspaltung durch einen Alkylrest, der sich in 2-Stellung befindet. Ganz indifferent verhalten sich Imidazolderivate, die in der Seitenkette eine freie Carboxylgruppe enthalten[1]), wie z. B. das Histidin, eine α-Amino-β-Imidazylpropionsäure. Nach Windaus[2]) verschwindet jedoch die Beständigkeit gegenüber dem Schottenschen Reagenz vollständig, wenn die Carboxylgruppe verestert wird. Hiernach mußte auch der Imidazolring des Histidinmethylesters V durch Benzoylierung in alkalischer Lösung in der von Bamberger und Berlé festgestellten Weise[3]) leicht aufgespalten werden können. In der Tat gelangten Kossel und Edlbacher[4]) zu einem ungesättigten Tribenzoyltriaminosäuremethylester der Konstitution VI.



Dieser geht einerseits durch Ozonisieren und partielle Verseifung in Benzoyl-l-Asparaginsäure über[5]), wodurch bewiesen wurde, daß das natürliche Histidin und Asparagin die gleiche Konfiguration besitzen, andererseits steht der Stoff zur Ornithursäure in ziemlich naher struktureller Beziehung, und es schien möglich, Derivate des Ornithins aus ihm zu gewinnen, um auf diese Weise auch die Konfiguration des Ornithin von der des Histidins abzuleiten[6]).

---

[1]) Fränkel, Chem. Physiol. 8,160 (1906).

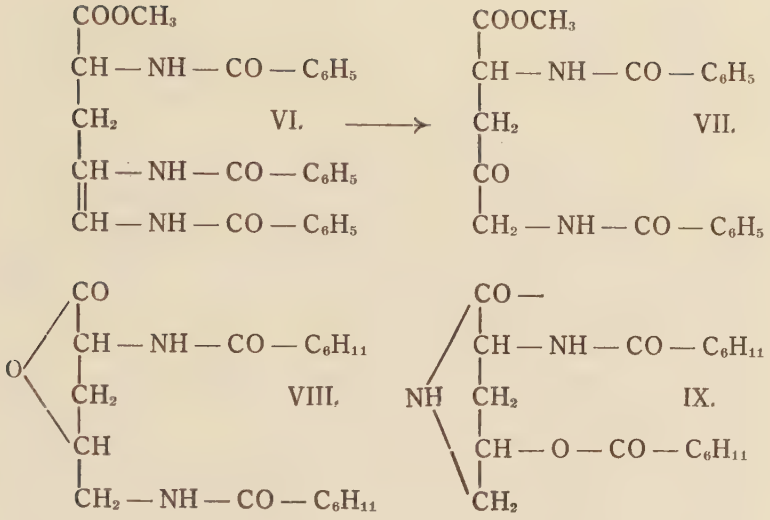
[2]) Windaus, Ber. 43,499 (1910).

[3]) s. o.

[4]) Kossel u. Edlbacher, Physiol. Chem. 93,396 (1915).

[5]) Langenbeck, Ber. 58,227 (1925).

[6]) Über die Konfigurationsbestimmung des Ornithins nach einer indirekten Methode vgl. Karrer, Escher u. Widmer, Hel. 9,301 (1926).



Den Stoff VI haben bereits Windaus, Dörries und Jensen[1]) in den Dibenzoyl-γ-Oxo-Ornithinmethylester VII übergeführt. Um daraus Ornithin zu gewinnen, müßte man die Ketogruppe zur Methylengruppe reduzieren. Die katalytische Hydrierung[2]) mit Platinoxyd in Eisessig[3]) führte aber nur zu einem Derivat des γ-Oxy-Ornithins, dem Dihexahydrobenzoyl-γ-Oxy-Ornithinlakton VIII. Die Umwandlung dieses Laktons in Ornithin selbst müßte durch Erhitzen mit Jodwasserstoff gelingen. Aber die dazu nötigen Mengen Material sind wegen der Kostbarkeit des Histidins schwer zu beschaffen. Ich habe deshalb diesen Versuch nicht unternommen, sondern mich auf die Untersuchung des γ-Oxy-Ornithins beschränkt, da auch dieser Stoff schon ein gewisses physiologisches Interesse besitzt.

Nimmt man nämlich an, daß das Arginin in der Zelle über Ornithin in Prolin verwandelt werden kann, so darf man entsprechend das γ-Oxy-Ornithin als Vorstufe des Oxyprolins betrachten[4]).

---

[1]) Ber. 54,2745 (1921). Dörries, Dissertation Göttingen (1920).

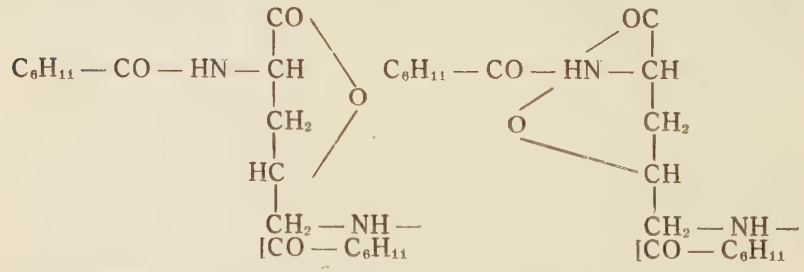
[2]) Die Reduktion nach Clemmensen kommt wegen der Empfindlichkeit des Oxo-Ornithins gegen Salzsäure nicht in Frage.

[3]) Adams u. Shriner, Am. Chem. Jl. 45,2171 (1923).

[4]) E. Fischer u. Krämer, Ber. 41,2737 (1908).

Genetische Beziehungen von Ornithin und Prolin in der Zelle sind sehr wahrscheinlich, da man in vitro das Ornithin leicht in Prolin verwandeln kann[1]). Es besteht also die Möglichkeit, daß auch das Oxy-Ornithin als Vorstufe des Oxyprolins sich unter den natürlichen Aminosäuren befindet, die Kenntnis seiner Eigenschaften ist deshalb wünschenswert.

γ-Oxy-Ornithin besitzt zwei asymmetrische C-Atome, kann also vier optisch-aktive und zwei racemische Formen bilden. Eine optisch-inaktive Form hat vor einigen Jahren Tomita[2]) synthetisch dargestellt und durch das Pikrolonat charakterisiert. Aus seinen Angaben geht nicht hervor, ob sein Pikrolonat einheitlich oder ein Gemisch der beiden Racemate war. Auch Hammarsten[3]), der das γ-Oxy-Orithin als Pikrat isolierte, macht hierüber keine näheren Angaben. Da ich vom optisch-aktiven Histidin ausging, gelang es leicht, ein optisch-aktives Derivat des Oxy-Ornithins rein darzustellen, dessen α-Kohlenstoffatom sicher die l-Konfiguration besitzt. Sein Drehungsvermögen war zwar nur sehr gering, aber das Ausgangsmaterial, der Ketoester II, war stark optisch-aktiv, und es ist nicht anzunehmen, daß bei der milden katalytischen Hydrierung eine Racemisierung stattgefunden hat. Durch ziemlich mühsames Fraktionieren fand ich auch das zweite theoretisch zu erwartende Isomere in sehr geringer Menge. Es hatte einen höheren



[1]) Karrer u. Ehrenstein, Hel. 9,323 (1926).

[2]) Tomita, Physiol. Chem. 158,45 (1926). Ders. u. Tukagana, ebenda 158,58 (1926).

[3]) Hammarsten, Compt. rend. du Lab. de Carlsberg, 11,223 (1915).

Schmelzpunkt als das Hauptprodukt. Vielleicht war diese Fraktion noch nicht ganz einheitlich.

Auffallend ist, daß der Oxy-Ornithinmethylester nicht gefaßt werden konnte, obgleich das Hydrierungsprodukt unter sehr milden Bedingungen aufgearbeitet wurde. Schon während des Einengens der Eisessiglösung im Vakuum spaltete sich der Methylalkohol ab unter Bildung des Laktons vom Schmelzpunkt 222°. Die Laktonformel wurde einwandfrei bewiesen durch das Verhalten des Stoffes gegen Alkali. Schüttelte man ihn bei 0° mit verdünnter Natronlauge, so ging er allmählich in Lösung. Die Natronlauge wirkte hierbei partiell racemisierend, denn beim Ansäuern mit Essigsäure fiel eine geringe Menge einer Säure aus, die beim Erhitzen mit Eisessig ein Lakton vom Schmelzpunkt 245 bis 246° bildete. Die Säure entsprach also nicht dem Lakton, aus dem es entstanden war, sondern einem Gemisch von höher schmelzenden Isomeren. Aus der Mutterlauge der Säure fiel mit Salzsäure dagegen das unveränderte Lakton aus, das nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 222° hatte. Übrigens hat auch Tomita sein Oxy-Ornithin als Lakton isoliert. Neben der Laktonformel III könnte man noch die Laktamformel IV in Betracht ziehen, da Acylreste leicht vom Sauerstoff an den Stickstoff wandern[1]). Zwingende Gründe für die Laktamformel liegen aber nicht vor.

Bemerkenswert ist auch die glatte Hydrierung der Benzoylamino-Gruppen. Sie scheint allgemein bei Estern der Benzoylamino-Säuren leicht zu gelingen. Ich habe als Beispiel den Hippursäureäthylester mit Platinoxyd hydriert und sehr glatt den Hexahydro-Hippursäureäthylester erhalten, der bereits von Godchot[2]) auf anderem Wege dargestellt worden war. Die Hexahydrobenzoyl-Derivate kristillisieren ausgezeichnet, und man kann ihre glatte Bildung vielleicht verwerten, um Benzoylaminoester auf einfache Weise durch Umwandlungsprodukte zu charakterisieren.

---

[1]) Bergmann u. Mitarbeiter, Ber. 56,1280 (1923). Physiol. Chem. 140,128 (1924); 143,108 (1925).

[2]) Godchot, Bull. Soc. Chim. France [4] 9,261 (1911).

Versuchsteil.

1. Ausgangsmaterial.

l-Histidinmethylester wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von Kossel und Edlbacher[1]) aufgespalten. Um sogleich ein fast reines Tribenzoylprodukt zu erhalten, habe ich folgende Abänderung vorgenommen.

10 gr Histidinmethylester werden in 74 gr kalz. Soda und 526 gr Wasser gelöst, filtriert und 100 ccm Äther hinzugefügt. Zu der Mischung läßt man 100 gr Benzoylchlorid in 300 ccm Äther gelöst langsam unter gutem Schütteln zufließen. Man schüttelt noch eine Stunde und läßt dann 2 Tage stehen. Das abgeschiedene Tribenzoylprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach kurzem Verreiben mit Äther im Mörser wird es abgenutscht und mit Äther nachgewaschen. Nach Umkristallisieren in verdünntem Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 219°.

Das Tribenzoylprodukt wurde weiter nach Windaus und Dörries[2]) mit methylalkoholischer Salzsäure in α,δ-Bis-(Benzoylamino)-γ-Oxo-n-Valeriansäuremethylester oder Dibenzoyl-γ-Oxo-Ornithinmethylester verwandelt. Der Ketoester ergab in Pyridin die spez. Drehung

$$[\alpha]_{Hg}^{22}\ \text{gelb} = \frac{-0{,}85 \cdot 1{,}033}{0{,}0443 \cdot 0{,}981 \cdot 0{,}50} = -40{,}4.$$

Die Stickstoffbestimmung erwies die Reinheit des Ausgangsmaterials.

6,770 mg Substanz gaben 0,421 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{20}H_{20}O_5N_2$ Ber. 7,76. Gef. 7,73.

2. Hydrierung.

0,5 gr Ketoester wurden in 25 ccm Eisessig mit 0,3 gr Platinoxyd nach Adams[3]) hydriert. Es erwies sich als zweckmäßig, das Platinoxyd direkt in der Eisessiglösung der Substanz bei gelinder Wärme zu reduzieren. Die weitere Hydrierung verlief glatt bei Zimmertemperatur. In 6½ Stunden wurden 340 ccm Wasserstoff aufgenommen, ein Blindversuch zeigte, daß 120 ccm davon zur

---

[1]) Kossel u. Edlbacher, Physiol. Chem. 93,396 (1915).

[2]) Windaus u. Dörries, Ber. 54,2745 (1921). Dörries, Dissertation Göttingen (1920).

[3]) Adams u. Shriner, Am. Chem. Jl. 45,2171 (1923).

Reduktion des Platinoxyds verbraucht wurden. Daraus berechnet sich eine Aufnahme von etwa 7 Mol Wasserstoff.

Die Eisessiglösung wurde im Vakuum bei 45° eingeengt und schließlich das Rohprodukt mit Wasser ausgefällt. Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 215—216°, Ausbeute quantitativ.

3. Fraktionierung.

Das Rohprodukt wurde mehrfach aus Methylalkohol umkristallisiert. Dabei stieg der Schmelzpunkt auf 222° und blieb dann konstant. Schöne, oft zu Büscheln gruppierte Nadeln, ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leichter in heißen Alkohol und Eisessig.

4,985 mg Substanz gaben 11,870 mg CO_2, 3,885 mg H_2O.

8,000 mg Substanz gaben 0,545 ccm N (14°, 766 mm).

$C_{19}H_{30}O_4N_2$ Ber. C 65,10 H 8,62 N 8,00

Gef. C 64,99 H 8,72 N 8,16.

Wegen der geringen Löslichkeit der Substanz war ihre spez. Drehung nicht exakt zu bestimmen. Eine 0,6%ige methylalkoholische Lösung besaß eine eben bemerkbare Linksdrehung (weniger als —0,1°).

Aus den Mutterlaugen konnten durch längeres Fraktionieren wenige mg eines bei 248° schmelzenden Stoffes isoliert werden, der denselben Stickstoffgehalt besaß, wie das Hauptprodukt, und daher sehr wahrscheinlich das theoretisch zu erwartende Enantiomere war. Mikroskopische Nadeln.

3,35 mg Substanz gaben 0,221 ccm N (14, 766 mm).

$C_{19}H_{30}O_4N_2$ Ber. N 8,00. Gef. N 7,91.

4. Chemisches Verhalten des Laktons Smp. 222°.

0,1 gr fein gepulvertes Hydrierungsprodukt vom Schmelzpunkt 222° und 3 ccm 10%ige Natronlauge wurden mit Glasperlen eine Stunde kräftig geschüttelt. Die Kristalle wurden dabei fast völlig gelöst. Die Lösung des Natriumsalzes wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Nach einiger Zeit fiel das Lakton wieder aus. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol hatte es den Schmelzpunkt 216°.

11,66 mg Substanz gaben 0,808 ccm N (15°, 768 mm).

$C_{19}H_{30}O_4N_2$ Ber. N 8,00. Gef. N 8,25

Unter milderen Bedingungen ließ sich die freie Säure darstellen und das Lakton in reiner Form zurückgewinnen. 0,2 gr Lakton wurden mit 5 ccm 1%ige Natronlauge eine Stunde bei 0° geschüttelt. Dann wurde mit 30 ccm Wasser verdünnt, filtriert und mit 5 Tropfen Eisessig angesäuert. Beim Stehen über Nacht schieden sich 0,04 gr farblose Prismen vom Schmelzpunkt 236 bis 240° ab. Eine Probe löste sich sofort in Soda, auch der Stickstoffgehalt deutete auf die freie Säure hin.

3,83 mg Substanz gaben 0,250 ccm N (14°, 766 mm).

$C_{19}H_{32}O_5N_2$ Ber. N 7,61 Gef. N 7,81.

Der Rest der Säure (0,03 gr) wurde mit 0,5 ccm Eisessig eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde der Eisessig im Vakuum vertrieben. Der Rückstand war unlöslich in Soda und schmolz bei 245—246°. Es entsand also nicht das ursprüngliche Lakton, die Natronlauge hatte schon bei 0° z. T. umgelagert. Die Hauptmenge war indes nicht isomerisiert worden, denn aus der Mutterlauge der Säure fiel nach dem Versetzen mit Salzsäure bald ein Lakton aus, das nach einmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 222° besaß. Der Mischschmelzpunkt mit dem ursprünglichen Lakton ergab keine Depression.

5. Hydrierung des Hippursäureäthylesters.

2 gr Hippursäureäthylester wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und 0,1 gr Platinoxyd hinzugegeben. Nach 24stündigem Schütteln mit Wasserstoff waren insgesamt 690 ccm aufgenommen, wovon 40 ccm auf die Reduktion des Platinoxyds entfielen. Nach Beendigung der Hydrierung wurde der Eisessig im Vakuum bei 45° abdestilliert und der sirupöse Rückstand mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle des Hexahydro-Hippursäureäthylesters wurden aus Alkohol umkristallisiert und hatten den Schmelzpunkt 76°, wie angegeben[1]).

[1]) Godchot, Bull. Soc. Chim. France [4] 9,261 (1911).

Zusammenfassung.

1. Es wurde l-Histidin zum l-γ-Oxy-Ornithinlakton vom Schmelzpunkt 222° abgebaut.

2. Das chemische Verhalten des Laktons wurde festgestellt.

3. Die Hydrierung der Benzoylaminosäureester ergibt gut kristallisierende Verbindungen, die zur Charakterisierung der Aminosäuren dienen können.

Ich habe die besondere Ehre, an dieser Stelle Herrn Geheimrat Professor Dr. Schenck für sein warmes Interesse und insbesondere Herrn Privatdozenten Dr. Langenbeck für seine überaus freundliche Anleitung herzlich zu danken.

Lebenslauf.

Ich wurde am 29. Oktober 1900 als Sohn des Kgl. Steuerkanzlisten Max Hutschenreuter zu Recklinghausen i. W. geboren. Nach fünfjährigem Besuch der Volksschule wurde ich 1911 Schüler der Hittorf-Oberrealschule meiner Vaterstadt. Ostern 1920 bestand ich die Reifeprüfung. Im gleichen Jahr bezog ich die Westfälische Wilhelms-Universität zu Münster i. W., wo ich Chemie, Physik und Botanik studierte. Am 10. Dezember 1924 bestand ich das erste und am 31. Mai 1927 das zweite Verbandsexamen.

Rudolf Hutschenreuter.